

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a disintegration crosslinked polymer constituent for absorbing the fluid and blood of aqueous or a serum system. the ethylene nature partial saturation polymerization nature monomer by which the polymerization is carried out including the neutralized acid radical to at least 25-mol [a) 55 - 99.9% of the weight of] % -- with one sort, even if few b) 0 - 40% of the weight of the partial saturation monomer by which is as copolymerizable as a and the polymerization is carried out, c) 0.01 - 5.0 % of the weight -- preferably with 0.1 - 2.0% of the weight of a kind, or two sorts or more of cross linking agents d) The amount according to the weight of a-d including 0 - 30% of the weight of a water-soluble polymer is a thing based on an anhydrous polymer constituent here. It is the above-mentioned constituent characterized by being what obtained by the polymerization reaction to which the parameter with which the sum total of these components is always 100 % of the weight, and this constituent affects at least one polymerization reaction is changed according to a repetitive pattern.

[Claim 2]

The polymer constituent characterized by being a polymer constituent according to claim 1, and being a surrounding vibration of the average which the aforementioned pattern can choose at random.

[Claim 3]

It is the polymer constituent with which it is a polymer constituent according to claim 2, and the aforementioned vibration is characterized by being non-damping oscillation preferably by harmonic vibration or the anharmonic oscillation.

[Claim 4]

The polymer constituent which is a polymer constituent according to claim 1 to 3, and is characterized by changing at least one of the following parameters.

- The concentration of a cross linking agent (plurality is also good), - The daily dose of a catalyst, - The daily dose of a molecular weight modifier, - The pH value of a monomer solution, and/or - Presentation of a monomer solution.

[Claim 5]

The polymer constituent which is a polymer constituent according to claim 1 to 4, and is characterized by performing a polymerization reaction on a movable base material.

[Claim 6]

The polymer constituent which is a polymer constituent according to claim 1 to 5, and is characterized by being related with a copolymer constituent or a terpolymer constituent.

[Claim 7]

The above-mentioned polymer constituent characterized by being a polymer constituent according to claim 1 to 6, and the aforementioned acid radical content monomers being an acrylic acid, a methacrylic acid, and/or 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid.

[Claim 8]

The above-mentioned polymer constituent which is a polymer constituent according to claim 1 to 7, and is characterized by neutralizing the aforementioned acid radical content monomer to at least 50-mol %.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Claim 9].

The above-mentioned polymer constituent characterized by being a polymer constituent according to claim 1 to 8, and being the acrylic acid with which only the one aforementioned acid radical content monomer is neutralized to 50-80-mol %.

[Claim 10]

It is the above-mentioned polymer constituent characterized by being a polymer constituent according to claim 1 to 9, and using the water-soluble polymer of d at 1 - 5 % of the weight of concentration.

[Claim 11]

The above-mentioned polymer constituent characterized by being a polymer constituent according to claim 1 to 10, and said water-soluble polymers being starch and/or polyvinyl alcohol.

[Claim 12]

The above-mentioned polymer constituent which is a polymer constituent according to claim 1 to 11, and is characterized by being mixed with at least two carboxyl groups and 0.05 - 3 % of the weight of compounds to which it can react, and for this constituent being heated by 150-250 degrees C, and receiving surface bridge formation by that cause.

[Claim 13]

It is the disintegration crosslinked polymer constituent which absorbs the fluid and blood of aquosity or a serum system. the ethylene nature partial saturation polymerization nature monomer containing the acid radical neutralized to at least 25-mol [a) 55 - 99.9% of the weight of] % by which the polymerization was carried out -- with one sort, even if few b) 0 - 40% of the weight of a and the copolymerizable partial saturation monomer by which the polymerization was carried out, c) 0.01 - 5.0 % of the weight -- preferably with 0.1 - 2.0% of the weight of a kind, or two sorts or more of cross linking agents based on a polymer constituent anhydrous in the amount by the weight of the constituent (it is a here) containing d) 0 - 30% of the weight of a water-soluble polymer - d, the sum total of these components is always 100 % of the weight. The above-mentioned approach characterized by changing the parameter which affects at least one polymerization reaction according to a repetitive pattern in the approach of being the continuous manufacture approach, and carrying out the polymerization of this monomer solution, generating gel, and drying and grinding this gel.

[Claim 14]

The approach characterized by being an approach according to claim 13 and being a surrounding vibration of the average which the aforementioned pattern can choose at random.

[Claim 15]

It is the approach characterized by being an approach according to claim 14, and for the aforementioned vibration being harmonic vibration or an anharmonic oscillation, and being non-damping oscillation preferably.

[Claim 16]

The approach which is an approach according to claim 13 to 15, and is characterized by changing at least one of the following parameter.

- The concentration of a cross linking agent (plurality is also good), - The daily dose of a catalyst, - The daily dose of a molecular weight modifier, - The pH value of a monomer solution, and/or - Presentation of a monomer solution.

[Claim 17]

The approach which is an approach according to claim 13 to 16, and is characterized by performing a polymerization reaction on a movable base material.

[Claim 18]

The approach which is an approach according to claim 13 to 17, and is characterized by carrying out disintegration after a polymer constituent's drying.

[Claim 19]

The above-mentioned approach characterized by being an approach according to claim 18, mixing a disintegration polymer product with at least two carboxyl groups and 0.05 - 3 % of the weight of compounds to which it can react, being heated by 150-250 degrees C, and this receiving surface bridge

THIS PAGE BLANK (USPTO)

formation.

[Claim 20]

Use as an absorbent of the water or the aqueous liquid of a polymer constituent according to claim 1 to 12.

[Claim 21]

Use as an absorbent to the structure used for absorbing the body fluid of a polymer constituent according to claim 1 to 12.

[Claim 22]

It is use to vegetable training as a soil conditioner as a component of wrapping as a component of the electrical transmission which absorbs the water and the aqueous liquid of a polymer constituent according to claim 1 to 12, or an optical transmission cable.

[Claim 23]

A polymer constituent according to claim 1 to 12 is use as the water to a foaming sheet material, and an absorbent of an aqueous liquid preferably.

[Claim 24]

Use as a vehicle for the fertilizer released over the period for which the polymer constituent according to claim 1 to 12 was delayed, or other active ingredients.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-508202

(P2003-508202A)

(43) 公表日 平成15年3月4日(2003.3.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	H 3 B 0 2 9
A 6 1 F 13/53		20/30	4 C 0 0 3
A 6 1 L 15/60		C 0 8 F 2/00	Z 4 C 0 9 8
B 0 1 J 20/30		291/00	4 G 0 6 6
C 0 8 F 2/00		A 6 1 F 5/44	H 4 J 0 1 1
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-520753(P2001-520753)
 (86) (22) 出願日 平成12年8月2日(2000.8.2)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年2月28日(2002.2.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP00/07479
 (87) 国際公開番号 WO01/016197
 (87) 国際公開日 平成13年3月8日(2001.3.8)
 (31) 優先権主張番号 199 41 423.8
 (32) 優先日 平成11年8月30日(1999.8.30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 シュトックハウゼン ゲゼルシャフト ミ
 ット ベシュレンクテル ハフツング ウ
 ント コンパニー コマンディートゲゼル
 シャフト
 ドイツ連邦共和国 クレーフェルト ベツ
 ケルフアード 25
 (72) 発明者 プレーム, ヘルムート
 ドイツ連邦共和国, クレーフェルト デ
 ー-47800, ダックスシュトラッセ 22
 (72) 発明者 ハルタン, ハンス・ゲオルク
 ドイツ連邦共和国, ケフェラー デー-
 47625, ラングシュトラート 1
 (74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は次の成分を含む粉末化架橋ポリマー組成物に関する。a) 55～99.9重量%の、酸基を含んで少なくとも25モル%が中和されており、重合されているエチレン性重合性不飽和モノマー少なくとも1種と、b) a) と共重合可能であって、重合されている0～40重量%の不飽和モノマーと、c) 0.01～5.0重量%の、好ましくは0.1～2.0重量%の一種または二種以上の架橋剤と、d) 0～30重量%の水溶性ポリマー、を含み、ここでa)～d)の重量による量は無水のポリマー組成物に基づくものであり、これら成分の合計は常に100重量%である。この組成物は、少なくとも1個の重合反応に影響するパラメーターを反復的パターンに従って変化させ連続重合により得られる。この発明はこのポリマー組成物の製造方法及び使用にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性または漿液系の流体ならびに血液を吸収するための、粉末化架橋ポリマー組成物であって、

- a) 55～99.9重量%の、少なくとも25モル%まで中和された酸基を含み、重合されているエチレン性不飽和重合性モノマー少なくとも1種と、
 - b) a) と共重合可能であって、重合されている0～40重量%の不飽和モノマーと、
 - c) 0.01～5.0重量%の、好ましくは0.1～2.0重量%の一種または二種以上の架橋剤と、
 - d) 0～30重量%の水溶性ポリマー、
- を含み、ここでa)～d)の重量による量は無水のポリマー組成物に基づくものであり、これら成分の合計は常に100重量%であり、該組成物は、少なくとも1個の重合反応に影響を与えるパラメーターを反復的パターンに従って変化させる重合反応により得られるものであることを特徴とする上記組成物。

【請求項2】

請求項1に記載のポリマー組成物であって、前記のパターンがランダムに選択できる平均値の周りの振動であることを特徴とするポリマー組成物。

【請求項3】

請求項2に記載のポリマー組成物であって、前記の振動が調和振動または非調和振動で、好ましくは非減衰振動であることを特徴とするポリマー組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載のポリマー組成物であって、下記のパラメーターの少なくとも1つを変えることを特徴とするポリマー組成物。

- 架橋剤（複数も可）の濃度、
- 触媒の分量、
- 分子量調節剤の分量、
- モノマー溶液のpH値、および／または
- モノマー溶液の組成。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載のポリマー組成物であって、重合反応が可動支持体上で行われることを特徴とするポリマー組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のポリマー組成物であって、コポリマー組成物またはターポリマー組成物に関することを特徴とするポリマー組成物。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載のポリマー組成物であって、前記の酸基含有モノマーがアクリル酸、メタクリル酸、および／または2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸であることを特徴とする上記ポリマー組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載のポリマー組成物であって、前記の酸基含有モノマーが少なくとも50モル%まで中和されていることを特徴とする上記ポリマー組成物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載のポリマー組成物であって、前記のただ一つの酸基含有モノマーが50～80モル%まで中和されているアクリル酸であることを特徴とする上記ポリマー組成物。

【請求項10】

請求項1～9のいずれかに記載のポリマー組成物であって、d)の水溶性ポリマーは濃度1～5重量%で使用されることを特徴とする上記ポリマー組成物。

【請求項11】

請求項1～10のいずれかに記載のポリマー組成物であって、前記水溶性ポリマーがスターチおよび／またはポリビニルアルコールであることを特徴とする上記ポリマー組成物。

【請求項12】

請求項1～11のいずれかに記載のポリマー組成物であって、該組成物が少なくとも二個のカルボキシル基と反応することができる化合物0.05～3重量%と混合され、150～250℃に加熱され、それにより表面架橋を受けることを特徴とする上記ポリマー組成物。

【請求項13】

水性または漿液系の流体ならびに血液を吸収する粉末化架橋ポリマー組成物であって、

- a) 55～99.9重量%の、重合された、少なくとも25モル%まで中和されている酸基を含むエチレン性不飽和重合性モノマー少なくとも1種と、
- b) 0～40重量%の、重合された、a)と共重合可能な不飽和モノマーと、
- c) 0.01～5.0重量%の、好ましくは0.1～2.0重量%の、一種または二種以上の架橋剤と、
- d) 0～30重量%の水溶性ポリマーと、

を含有する組成物（ここでa）～d）の重量による量は無水のポリマー組成物に基づくものであり、これら成分の合計は常に100重量%である。）の連続的製造方法であって、該モノマー溶液を重合してゲルを生成し、該ゲルを乾燥し粉碎する方法において、少なくとも1個の重合反応に影響を与えるパラメーターを反復的パターンに従って変化させることを特徴とする上記の方法。

【請求項14】

請求項13に記載の方法であって、前記のパターンがランダムに選択できる平均値の周りの振動であることを特徴とする方法。

【請求項15】

請求項14に記載の方法であって、前記の振動が調和振動または非調和振動であって、好ましくは非減衰振動であることを特徴とする方法。

【請求項16】

請求項13～15のいずれかに記載の方法であって、下記のパラメーターの少なくとも1個を変えることを特徴とする方法。

- － 架橋剤（複数も可）の濃度、
- － 触媒の分量、
- － 分子量調節剤の分量、
- － モノマー溶液のpH値、および／または
- － モノマー溶液の組成。

【請求項17】

請求項13～16のいずれかに記載の方法であって、重合反応が可動支持体上で行われることを特徴とする方法。

【請求項18】

請求項13～17のいずれかに記載の方法であって、ポリマー組成物が乾燥の後に粉末化されることを特徴とする方法。

【請求項19】

請求項18に記載の方法であって、粉末化ポリマー生成物が少なくとも二個のカルボキシル基と反応することができる化合物0.05～3重量%と混合され、150～250℃に加熱され、それにより表面架橋を受けることを特徴とする上記方法。

【請求項20】

請求項1～12のいずれかに記載のポリマー組成物の、水または水性液体の吸収剤としての使用。

【請求項21】

請求項1～12のいずれかに記載のポリマー組成物の、体液を吸収するのに使用される構造体への吸収剤としての使用。

【請求項22】

請求項1～12のいずれかに記載のポリマー組成物の、水および水性液体を吸収する電送もしくは光伝送ケーブルの構成要素としての、包装材料の成分としての、土壌改良剤としての、ならびに植物育成への使用。

【請求項23】

請求項1～12のいずれかに記載のポリマー組成物の、好ましくは発泡シート材料への水および水性液体の吸収剤としての使用。

【請求項24】

請求項1～12のいずれかに記載のポリマー組成物の、遅延された期間に渡って解放される肥料または他の活性成分のためのビヒクルとしての使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は水性液体用の、親水性で膨潤性のポリマー組成物を連続的に製造する方法に関する。

【0002】

多量の水性液体、特に尿のような体液を大量に吸収するポリマー製品が超吸収性ポリマーとして知られている。

【0003】

これらのポリマーは、好ましくは、アクリル酸のようなモノエチレン性不飽和カルボン酸およびそのアルカリ金属塩を用いて水溶液中でフリーラジカル重合を行うことにより製造され、あるいは例えばUS 4, 286, 082、DE 27 06 135、US 4, 340, 706、DE 37 13 601、およびDE 28 40 010に記載されている逆懸濁(inverse suspension)重合または乳化重合の方法によって製造される。

【0004】

モノマーの組成、架橋剤、ならびに重合条件およびポリマーゲルの加工条件を選択することによって、異なった吸収体特性を有するポリマー生成物を製造することができる。変化のさらに別のオプションは、例えば、DE-OS 25 12 846にしたがって化学的に改質したスターチ、セルロースおよびポリビニルアルコールを使用するグラフトポリマーの製造、および例えばDE 40 20 780 C1にしたがってポリマー粒子の表面を二次架橋することによるポリマーゲルまたは粉末化樹脂の二次的処理によって提供される。

【0005】

これらのポリマーを保健衛生の部門で使用するには、中和度が重合された酸基含有モノマーユニットに対しておよそ50ないし80モル%に入るようにポリマーが製造される。すると使用の際に皮膚に対する作用が中性であるヒドロゲルが生成する。

【0006】

超吸収性ポリマーのさらなる技術的な発展の過程で、これらの製品が満足しな

ければならない要件のパターンがこの数年に渡って著しく変化している。当初は、液体と接触したときの過度に高い膨潤力が超吸収体の開発において特別に強調された唯一の点であったが、その後、吸収される液体量だけでなく膨潤したゲルの強度も重要であることがわかった。しかし、US 3, 247, 171によりすでに知られているように、一方における保持力と他方における膨潤ゲルの強度は相対立する特性である。その結果、特に高い保持力を有するポリマーは膨潤したゲルの強度が低いものとしかならないので、ゲルは加えられた圧力（例えば、身体の圧力）のもとで変形可能で、それ以上の液体の吸収は妨げられる。吸収についてのこの特性は「圧力下吸収量」（AUP）と称され、例えばUS 5, 314, 420に記載されている。

【0007】

衛生部門において超吸収剤が満たさなければならない要求が高まった結果、21 g/cm² (0.3psi) としての原荷重は、フラッフ含有量が低く超吸収剤の量が高い失禁用品またはおむつ構造体に求められる特性の所望の標準ではもはやないことがわかった。そこで、今日では49g/cm² (0.7psi) の圧力荷重が要求される。

【0008】

当業者であれば、例えば、高い保持力または大きな吸収量または低可溶分または水の迅速な吸収を有する製品を製造する方法を知っているであろうが、しかしこれら4つの特性をすべて良好に同時に調節することはこれまで知られている処方では不可能であった。すなわち、架橋剤濃度を増加させると可溶分の少ない製品が得られるが、同時に保持力の低い製品が得られることは当業者には周知である。逆に架橋剤濃度を減少させると高い保持力を有する製品を得ることができるが、可溶分も高いものとなる。

【0009】

衛生部門ではより薄くさらに薄いおむつ構造体へと開発が向いていて、これには吸収性コアをより高度にコンパクトにし超吸収剤／セルローズ混合物における超吸収剤の比率を高めることを伴っている。その結果、吸収性コア内に液体が均一に分布することは、高度に膨潤可能なポリマーの貯蔵能力を十分に利用する上でますます重要な基準となっている。

【0010】

吸収性コア内のセルロース量を減らすことは液体の分布に悪影響をもたらす。ところで、液体の分布を最適にするために特別なフリースのような追加手段を使用する事が技術水準の一部となった。

【0011】

液体管理に関する要求の追加は、高度に膨潤可能で液体を貯蔵できるポリマーにも求められている。超吸収剤／セルロース混合物において高度に膨潤可能なポリマーの割合が高い場合でさえ、この液体貯蔵ポリマーは超吸収体／セルロース混合物内に液体の迅速な分布を可能にしあるいは指示するものでなければならない。

【0012】

特に高速液体吸収のために頻繁に最適化される通常の超吸収剤は、水性液体と接触したとたんに該液体を吸収し貯蔵する傾向を有していて、ポリマー粒子の大きな体積増加を伴う。

【0013】

体液の吸収性コアへの入口部位の近傍では吸収性ポリマーがそれらの水性液体に対する高い吸収速度の結果として大きな膨潤を受ける、というのは吸収性コア内でセルロースの比率が低いために、高度に順応可能なポリマーによる液体貯蔵よりも液体の分布が遅いからである。この速度の違いのために、該液体の大部分は入口部位のすぐ近傍に吸収されている。

【0014】

さらに、この効果は、液体の添加直後に水性液体に対する高い吸収速度が認められ、吸収の急激な上昇が伴うように通常の超吸収剤の膨潤は起るという具合に強化される。その後吸収された液体の量は漸近的にその平衡値に近づく。その結果、単位時間あたりの液体過剰分は吸収されるべき液体が添加された直後に上述した高度に膨潤可能なポリマーによって吸い上げられる。こうした挙動は架橋したポリアクリレートの典型的な材料特性である。

【0015】

液体の吸収に伴ってポリマー粒子が膨張する結果、SAP／フラッフのマトリ

ックスの隙間および孔が体液の侵入部位周囲の吸収性コア内で閉鎖する。膨潤したヒドロゲル中を拡散によって通過する液体の移動は隙間の流れに比べて幾分遅く、この領域でブロッキングが起る。後続の体液はこの吸収性コアを突き抜けることができず、すでに表面が飽和している領域の表面をランダムに移動しその縁にまで行きつく。

【0016】

その結果、衛生用品の逆濡れ特性およびリーク特性が劣化する。さらに、吸収性コアの貯蔵能力は減少する。というのは、吸収性コアにより深く埋め込まれている高度吸収性ポリマーにはその後に加えられる体液がもはや届かないからであって、これは表面において粒子が膨潤し全体的な貯蔵能力に寄与できない結果である。

【0017】

吸収体のこれらの欠点を是正するために、US 5, 728, 082には、2種の異なる超吸収剤を吸収性コア内に相互に分離して用いることが提案されている。

【0018】

高度に架橋したポリマー、すなわち低保持力を有する高度透過性超吸収体は上側層に配置し、より高い保持力を有するポリマー、すなわちより架橋度が低いものを、を第二の層に配置する。

【0019】

EP 0, 640, 330 A1には、超吸収性構造物がクレームされていて、中でも、膨潤性ポリマーからなる2つの分離した層を有している。上側層は膨潤した状態で少なくとも $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$ の透過性を有するポリマーを含み、一方下側ポリマー層は 50 g/cm^2 の荷重下で少なくとも 15 g/g の吸収量と少なくとも $0.2 \text{ g/g} \cdot \text{s}$ の膨潤速度を示す。

【0020】

架橋された水膨潤性ポリマー製品であって、透過性、保持力および圧力下吸収量が改良されたものがDE 195 43 366 A1により知られていて、これは不飽和アミノアルコールを用いて製造される。DE 195 43 368 A1

には圧力下吸収量が改善されたポリマー製品が記載されていて、これにおいてはジアクリレートとアルコキシル化アリルエーテルアクリレートの架橋剤混合物がその合成に使用されている。透過度、圧力下吸収および高吸収速度が改良された液体吸収性ポリマー製品がDE 196 46 484 A1から推測することができ、これはアルコキシル化架橋剤とアルコキシル化モノマーの組み合わせを用いて製造される。

【0021】

本発明の目的は、ポリマー組成物およびその製造方法を提供することにある、該組成物は、 50 g/cm^2 の荷重下で水性液体に対して高い吸収を示すとともに、水性液体に対して膨潤ゲルとして高い透過性(permeability)をも示す。さらに、該ポリマー組成物は目下のところ別々に使用するポリマー生成物を組合せることでしか達成できない一定パターンの諸特性を有している。

【0022】

本発明によると、上記の目的は、水性または漿液系の流体ならびに血液を吸収するための、粉末化架橋ポリマー組成物であって、

- a) 55～99.9重量%の、少なくとも25モル%まで中和された酸基を含み、重合されているエチレン性重合性不飽和モノマー少なくとも1種と、
- b) a) と共重合可能であって、重合されている0～40重量%の不飽和モノマーと、
- c) 0.01～5.0重量%の、好ましくは0.1～2.0重量%の一種または二種以上の架橋剤と、
- d) 0～30重量%の水溶性ポリマー、

を含み、ここでa)～d)の重量による量は無水のポリマー組成物に基づくものであり、これら成分の合計は常に100重量%であり、該組成物は、少なくとも1個の重合反応に影響を与えるパラメーターを反復的パターンに従って変化させて得られることを特徴とする上記組成物を提供することにより達成される。

【0023】

本発明によると、水溶性モノエチレン性不飽和のモノーまたはジカルボン酸が酸基含有重合性不飽和モノマーa)として好ましく用いられ、アクリル酸、メタ

クリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ならびにビニルスルホン酸、アクリルアミドおよび／またはメタクリルアミドアルキルスルホン酸（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、4-ビニルベンゼンスルホン酸、アリルスルホン酸ビニルトルエン酸(vinyltoluic acid)、ビニルホスホン酸、およびビニルベンゼンホスホン酸が好ましい。これらの酸性モノマー成分は少なくとも25モル%、好ましくは少なくとも50モル%、より好ましくは50～80モル%まで中和されている。

【0024】

特に好ましい水溶性不飽和カルボン酸はアクリル酸であって、本発明のポリマー組成物に唯一の酸基含有モノマーとして用いられることが好ましく、好ましくは50～80モル%が中和されたものである。アクリル酸の外のその他の不飽和カルボン酸の割合はポリマー製品中で50重量%までである。

【0025】

水溶性でモノエチレン性不飽和のモノマーがモノマーb)として好ましく用いられ、特に、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキル化(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ビニルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、ビニルピロリドン、ならびに、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(ヒドロキシエチルアクリレートのような)およびポリエチレングリコールモノアリルエーテルの(メタ)アクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのアリルエーテルが好ましい。

【0026】

モノマーb)としては、水に低溶解度を示すモノマーに限られた量で用いることも好ましく、エチルアクリレートおよびメチルアクリレートのようなアクリレートおよびメタクリレート、ならびにビニルアセテートおよびスチレンが特に好ましい。これらの難水溶性ないしは限られた水溶性しか有しないものの割合は全モノマーに対して最高10重量%である。

【0027】

該モノマー類は溶液中で単独で、またはコポリマーおよびターポリマーを得るために他のモノマーとの混合物として重合させることができる。当業者なら3種を越えるモノマーを一緒に重合できることを理解する。

【0028】

本発明によると、水性モノマー溶液は少なくとも1種の架橋剤c)を本発明の無水の組成物に対して0.01-5.0重量%、好ましくは0.1-2.0重量%含有する。好ましくは、少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を、または1個のエチレン性不飽和二重結合と酸基に対して反応性である官能基1個とを、または酸基に対して反応性である複数の多価官能性基を有するあらゆる化合物が架橋剤として使用される。これらの例は、メチレンビスアクリルアミド、ポリオールのアクリレートおよびメタクリレート（例えばブタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、およびトリメチロールプロパントリアクリレート）、および/または上記ポリオールのオキシアルキル化物のアクリレートおよびメタクリレート（例えば、トリメチロールプロパンのオキシアルキル化物およびペンタエリスリトールのオキシアルキル化物のアクリレートおよびメタクリレート）。この種の架橋剤はSartomerおよびCraynorの商品名（Crayvalley Kunstharze社、ドイツ国、テニスヴォルスト・デーイー47918）で知られており、これらの中でもSartomer 415、Sartomer 454、Sartomer 494、Sartomer 610、およびCraynor 435が特に使用することができ、またポリオールおよびオキシエチル化ポリオールの不飽和モノカルボン酸および/またはポリカルボン酸とのジエーおよびポリエステル（例えば、1,2-プロピレングリコールペンタエリスリトール、グリセリンおよびポリグリセリンの（メタ）アクリレート）、ならびに不飽和アルコールおよびエトキシ化不飽和アルコールの不飽和モノカルボン酸および/またはモノカルボン酸とのモノエステル（例えば、アリルアクリレートおよびメタクリレート、モノアリルマレエート、アリルポリエチレングリコールエーテルアクリレートおよびメタクリレート、アリルイタコネート、アリルポリエチレングリコールエーテルイタコネート、およびモノアリルポリエチレングリコールエーテルマレエート）、およびさらにジアリルアクリルアミド、ジアリルフタレート、ジアリルアジペート、ト

リアリルシトレートおよびトリモノアリルポリエチレングリコールエーテルシトレート、ならびにポリオールおよびそのオキシエチル化物のアリルエーテル（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールのジアリルエーテル、グリセリン、オキシエチル化グリセリン、トリメチロールプロパンおよびオキシエチル化トリメチロールプロパンのトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールおよびオキシエチル化ペンタエリスリトールのテトラアリルエーテル、ならびにテトラアリルオキシエタン）およびポリグリシジルエーテル（例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、およびグリセリングリシジルエーテル）；さらにこれらのアミン類および／または塩、少なくとも2個のエチレン性不飽和アルキル基を有するアミド、例えばジーおよびトリアリルアミンおよびテトラアリルアンモニウムクロリドである。

【0029】

前記のモノマー混合物は水溶性モノマーd)を本発明の無水のポリマー組成物に対して0-30重量%、好ましくは1-5重量%の量で含むことができる。これらの例としては、上述したモノマーの水溶性ホモポリマー又はコポリマーがあり、例えばポリアクリル酸、部分けん化ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール、スターチ、スターチ誘導体、グラフト重合化スターチ、セルロースおよびカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースのようなセルロース誘導体、ならびにガラクトマンナンおよびそのオキシアリル化誘導体あげられる。該水溶性ポリマー組成物は好ましくはスターチおよび／またはポリビニルアルコールである。

【0030】

通常を開始剤、例えばペルオクソおよびアゾ化合物、好ましくは水に可溶および／または水中で解離するペルオクソおよびアゾ化合物、例えば第三ブチルハイドロパーオキシドおよび2, 2-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリドであり、ならびにペロクソモノ硫酸ナトリウムおよびカリウム、ペロクソ二硫酸ナトリウムおよびカリウム、および過酸化水素と、亜硫酸ナトリウムおよびカリウム、カリウム・フォルムアミジンスルフィナート(formamidine sulfinate)、およびスコルビン酸とから形成されたレドックス系が行フリーラジ

カル重合を開始するのに使用される。

【0031】

レドックス系を使用する時は、初めに酸化剤を仕込み、その後に還元剤を仕込むことが好ましい。特に連続重合では紫外線光および周知の増感剤を使用して光触媒作用で開始させる。

【0032】

本発明によれば、少なくとも1つの重合反応に影響を与えるパラメーターをこの連続的方法において反復的パターンに従って変化させる。

【0033】

本発明でいう“反復的パターンに従って”が意味することは、重合に影響を与えるパラメーターを、あらゆる所望の形で、合理的な範囲内で規則的に反復する時間間隔で、さらに好ましくは連続して、変化させることである。

【0034】

このパターンは、ランダムな平均値の周りの振動（平均値を中心とする振動）である。この振動は調和振動または非調和振動が好ましく、非減衰振動であることが好ましい。

【0035】

これらのパラメーターは、重合反応を開始する前、例えば、好ましくはモノマーの水溶液の可動支持体上への供給において変えることが好ましいが、変化させるに好ましいパラメーターは下のとおりである：

【0036】

a) モノマー溶液の組成：コポリマーおよびターポリマーの製造において、少なくとも1種類のモノエチレン性不飽和モノマーの量を反復的パターンに従って変化させることにより行う、

【0037】

b-1) 少なくとも2個のエチレン性不飽和重合性二重結合を含有する1種または2種以上の化合物の百分率；それらの計量供給量を反復的パターンに従って変化させる、

【0038】

b-2) 1個のエチレン性不飽和二重結合と、酸基に対して反応性である官能基を1または2以上含有する1種または2種以上の化合物の百分率：それらの計量供給量を反復的パターンに従って変化させる、

【0039】

b-3) 酸基に対して反応性である多官能基を含有する、1種または2種以上の化合物の百分率：それらの計量供給量を反復的パターンに従って変化させる、

【0040】

c) 触媒の分量：触媒あるいは触媒系の濃度を反復的パターンに従って高めそして低めることにより行う、

【0041】

d) 分子量調節剤の分量：分子量調節剤溶液の分量を反復的パターンに従って増加させ、減少させることにより行う、

【0042】

e) モノマー溶液のpH値または中和度：アルカリ、アルカリ土類またはアンモニアの計量供給を反復的パターンに従って増加させ、減少させることにより行う、

【0043】

f) グラフトのベース：グラフトベースの量を反復的パターンに従って増加させ、減少させることにより行う。

【0044】

これらのパラメーターのうちで、1つまたはそれ以上のパラメーターを同時にあるいは異なる時刻において変化させることができる。

【0045】

好ましくは、上記のパターンはランダムに選択できる平均値の周りの振動である。この振動の振幅と周波数はランダムに選択できる。この周波数、即ち重合パラメーターの変化パターンが1回実行される間の経過時間は、プラント構成部品の寸法 (sizing) で決められる一方で、振幅、即ち連続的に施行される変化のレベルはポリマー組成物の応用-技術的特性にとって極めて重要である。

【0046】

当業者は理解することであるが、1つのパラメーターを変えることが他の重合パラメーターに変化を来すことがある。たとえば、反応器フィードでの触媒の計量供給量を変えたときには、モノマー溶液中のフリーラジカルの濃度、ひいては重合ベルト上での重合速度が連続的に変化することになり、このことは温度プロファイルの振動から認知できる。

【0047】

生成したポリマーゲルは周知の方法で粉碎し、100-190℃の温度で水含有量が約10%になるまで乾燥する。

【0048】

その後、乾燥した物質を微粉碎し(mill)て粒度が20-3000 μm 、好ましくは150-850 μm のポリマー粉末にし、篩い分けに掛ける。

【0049】

微粉碎と篩い分けに続いて、ポリマー粉末は二次架橋に供されるのが好ましい。該ポリマー生成物の二次架橋は乾燥したポリマー粒子の表面において、酸基好ましくはカルボキシル基と反応する少なくとも1種の二官能性もしくは多官能性架橋剤をもちいて行われるが、この架橋剤は水溶液の状態で適用されることが好ましい。ポリオール、例えばエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセロール、ジーおよびポリグリセロール、ペンタエリトリール、これらポリオールのオキシエチル化物、ならびにこれらのカルボン酸もしくは炭酸とのエステルが二次架橋剤として適している。エステル化触媒(例えばp-トルエンスルホン酸または亜リン酸)の添加は有利である。他の適した架橋剤はポリオールおよびポリエチレングリコールのジーおよびポリグリシジルエーテルである。このような化合物はDenacol^(R) (Nagase (欧州) 社、ドイツ国、デュッセルドルフ)の商品名で商業的に入手できる。二次架橋剤はポリマー組成物に対して0.05-3重量%の量で使用するのが好ましい。

【0050】

二次架橋反応は150-250℃の温度で行うことが好ましく、より好ましくは150℃-200℃で、混合装置内で、好ましくはナラミキサー(Nara mixer)で行うことが好ましい。

【0051】

本発明のポリマー組成物は水または水性液体の吸収剤として、体液吸収に用いられる構造体中の吸収剤として、電送もしくは光伝送ケーブルおよび包装材料の吸収剤として、土壌改良材として、植物育成に、好ましくは発泡された、シート材料に水もしくは水性液体用の吸収剤として、長期に渡り遅れて発散される肥料またはその他の活性成分のためのビヒクルとして、特に有利に使用することができる。

【0052】

本発明は、また、水性または漿液系の流体ならびに血液を吸収するための、粉末化架橋ポリマー組成物であって、

a) 55～99.9重量%の、重合された、少なくとも25モル%が中和されている酸基を含むエチレン性不飽和モノマー少なくとも1種と、

b) 0～40重量%の、重合された、a)と共重合可能な不飽和モノマーと、

c) 0.01～5.0重量%の、好ましくは0.1～2.0重量%の、一種または二種以上の架橋剤と、

d) 0～30重量%の水溶性ポリマーと、

を含有する組成物（ここでa)～d)の重量による量は無水のポリマー組成物に基づくものであり、これら成分の合計は常に100重量%である。）の連続的製造方法にも関する。本発明によるこの方法においては、少なくとも1個の重合反応に影響を与えるパラメーターを反復的パターンに従って変化させる。

【0053】

成分a)と成分b)に関しては、本発明のポリマー組成物に関する開示を参照されたい。

【0054】

該重合は、当業者が知っている方法のいずれによってでも実施される。好ましくは、この重合反応は溶液重合反応である。この連続溶液重合は、たとえばEP 0,296,331 B1またはEP 0,228,638 B1で示されているように好ましくは可動支持体上で行う。これら2件の公報はここに引用し、したがって本開示の一部である。これらの特許明細書において、可動支持体はコンベ

ヤベルトであり、その上に酸素を除去したモノマー水溶液を計量供給され、該溶液に触媒を添加すると該溶液は重合を受け固体ゲルを生成し重合熱を発散する。

【0055】

本発明による連続方法では重合に影響を与える少なくとも1つのパラメータが反復パターンに従って変えられる。

【0056】

本発明でいう“反復的模式に従って”が意味することは、重合に影響を与えるパラメーターを、あらゆる所望の形で、合理的な範囲内で規則的に反復する時間間隔で、さらに好ましくは連続して、変化させることである。

【0057】

このパターンは、ランダムな平均値の周りの振動である。この振動は調和振動または非調和振動が好ましく、非減衰振動であることが好ましい。

【0058】

これらのパラメーターは、重合反応を開始する前、例えば、好ましくはモノマーの水溶液の可動支持体上への供給において変えることが好ましいが、変化させるに好ましいパラメーターは下のとおりである：

【0059】

a) モノマー溶液の組成：コポリマーおよびターポリマーの製造において、少なくとも1種類のモノエチレン性不飽和モノマーの量を反復的模式に従って変化させることにより行う、

【0060】

b-1) 少なくとも2個のエチレン性不飽和重合性二重結合を含有する1種または2種以上の化合物の百分率：それらの計量供給量を反復的模式に従って変化させる、

b-2) 1個のエチレン性不飽和二重結合と、酸基に対して反応性である官能基を1または2以上含有する1種または2種以上の化合物の百分率：それらの計量供給量を反復的模式に従って変化させる、

b-3) 酸基に対して反応性である多官能基を含有する、1種または2種以上の化合物の百分率：それらの計量供給量を反復的模式に従って変化させる、

【0061】

c) 触媒の分量：触媒あるいは触媒系の濃度を反復的パターンに従って高めそして低めることにより行う、

【0062】

d) 分子量調節剤の分量：分子量調節剤溶液の分量を反復的パターンに従って増加させ、減少させることにより行う、

【0063】

e) モノマー溶液のpH値または中和度：アルカリ、アルカリ土類またはアンモニアの計量供給を反復的パターンに従って増加させ、減少させることにより行う、

【0064】

f) グラフトのベース：グラフトベースの量を反復的パターンに従って増加させ、減少させることにより行う。

【0065】

これらのパラメーターのうちで、1つまたはそれ以上のパラメーターを同時にあるいは異なる時刻において変化させることができる。

【0066】

好ましくは、上記のパターンはランダムに選択できる平均値の周りの振動である。この振動の振幅と周波数はランダムに選択できる。この周波数、即ち重合パラメーターの変化パターンが1回実行される間の経過時間は、プラント構成部品の寸法 (sizing) で決められる一方で、振幅、即ち連続的に施行される変化のレベルはポリマー組成物の応用—技術的特性にとって極めて重要である。

【0067】

当業者は理解することであるが、1つのパラメーターを変えることが他の重合パラメーターに変化を来すことがある。たとえば、反応器フィードでの触媒の計量供給量を変えたときには、モノマー溶液中のフリーラジカルの濃度、ひいては重合ベルト上での重合速度が連続的に変化することになり、このことは温度プロファイルの振動から認知できる。

【0068】

生成したポリマーゲルは周知の方法で粉碎し、100-190℃の温度で水含有量が約10%になるまで乾燥する。

【0069】

その後、乾燥した物質を微粉碎し(mill)て粒度が20-3000 μ m、好ましくは150-850 μ mのポリマー粉末にし、篩い分けに掛ける。

【0070】

微粉碎と篩い分けに続いて、ポリマー粉末は二次架橋に供されるのが好ましい。該ポリマー生成物の二次架橋は乾燥したポリマー粒子の表面において、酸基好ましくはカルボキシル基と反応する少なくとも1種の二官能性もしくは多官能性架橋剤をもちいて行われるが、この架橋剤は水溶液の状態で適用されることが好ましい。ポリオール、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセロール、ジ-およびポリグリセロール、ペンタエリトリール、これらポリオールのオキシエチル化物、ならびにこれらのカルボン酸もしくは炭酸とのエステルが二次架橋剤として適している。エステル化触媒(例えばp-トルエンスルホン酸または亜リン酸)の添加は有利である。他の適した架橋剤はポリオールおよびポリエチレングリコールのジ-およびポリグリシジルエーテルである。このような化合物はDenacol^(R) (Nagase (欧州) 社、ドイツ国、デュッセルドルフ)の商品名で商業的に入手できる。二次架橋剤はポリマー組成物に対して0.05-3重量%の量で使用するのが好ましい。

【0071】

二次架橋反応は150-250℃の温度で行うことが好ましく、より好ましくは150℃-200℃で、混合装置内で、好ましくはナラミキサー(Nara mixer)で行うことが好ましい。

【0072】

本発明の方法を実施する際に、EP 0,296,331 B1の実施例4および図2に記載されている連続重合反応を修正して、規則的時間間隔で反復的やり方で制御されたシステムに即した予め設定したパターンに従い、計量バルブ28および30によって、触媒溶液の質量流量を変化させるようにする。上述の特許明細書はここに引用し、本開示の一部を示すものとする。

【0073】

本発明による方法の好ましい実施形態においては、窒素でパージされ70モル%がアクリル酸ナトリウムとして存在するアクリル酸の部分的中和溶液の定量フローに、一定量の触媒系を計量添加する。トリアリルアミン架橋剤のメタクリル酸溶液は、その分量が正弦波形で連続的に変化するように、別途の貯留容器から計量供給する。架橋剤溶液の濃度および量によっては、架橋密度と中和のレベルだけでなく、重合ベルト上のモノマー濃度も周期的変化を受け、発熱反応の結果としてポリマーゲルに連続して変化する温度プロファイルをもたらす。ライン中のプラグフローが乾燥機の末端で大きく保持されるにつれ、5分間隔で採取するサンプルは変化する架橋密度を明確に示すが、これは生理食塩水に対し変化する吸収能として認知することができる。

【0074】

本発明の方法の別の好ましい実施形態では、触媒の連続的添加に続いて、周期的に添加量を変えて例えばPEG（ポリエチレングリコール）400ジアクリレートの水溶液が、窒素でパージされ、水酸化ナトリウム溶液で60モル%に中和されたアクリル酸溶液の一定したフィードフローに計量追加される。これは既に架橋剤、例えばアリルポリエチレングリコールエーテルアクリレートを含んでいる。乾燥機の末端で採取したサンプルは振動の形に変化する液体吸収を示す。乾燥したポリマーがラインの大量バック混合(massive back mixing)の個所、例えば微粉碎サイクル、篩い分けおよびサイロミキサーを一旦通過すると、塊状物(bulk material)が得られるが、これは試験すると実質的に均一である。

【0075】

本発明の方法の別の好ましい実施形態では、触媒の連続的添加に続いて、周期的に添加量を変えて非イオン性モノマー、例えばメトキシPEG（ポリエチレングリコール）750メタクリレートの水溶液が、窒素でパージされ、水酸化ナトリウム溶液で70モル%に中和されたアクリル酸溶液の一定したフィードフローに計量追加される。これは既に架橋剤、例えばアリルポリエチレングリコールエーテルアクリレートを含んでいる。

【0076】

このような非イオン性モノマーの代わりに、ポリビニルアルコールのようなグラフトベースの溶液を計量供給し、その量を反復パターンに従って変えることもできる。

【0077】

該グラフトベースの溶液がギ酸、酢酸もしくはイソプロパノールのような調節剤(modifier)を含有する場合には、モノマーに対するその量も周期的に変わる。しかし、それはグラフトベースが重合溶液中で最高濃度に達する時に最も高い。

【0078】

当業者には、異なる架橋密度、異なる中和度、異なる温度等を有する複数のポリマーゲルは重合後の裁断、乾燥および微粉碎のされ易さの点で著しく相違することがあることは周知である。

【0079】

したがって重合を平行に運転される二本の重合ベルト上で行うことが提案される。重合に影響を与えるパラメーターを位相シフト方式—例えば、一方のベルト上で架橋剤濃度が最高に達しようとする時に他方のベルト上では該濃度が最低になりつつなる—で変化させると、ゲルのストランドを一定の条件下で一緒に粉碎し、乾燥し、微粉碎することができる。

【0080】

本発明のポリマー組成物には、既存のプラントで簡単に製造でき、そして広範囲の超吸収性ポリマーをカバーできるという利点がある。

【0081】

特に、このことは二次表面架橋を受けたポリマー組成物の場合も同様である。

【0082】

ポリマー粒子の表面層での二次架橋の結果、広範囲の二次架橋超吸収性ポリマーをカバーするポリマー組成物が生成する。

【0083】

例えば、本発明のポリマー組成物は、様々な比率で荷重下での低保持力・高吸収と高透過度を有する他に、様々な比率で高保持力・低架橋度を有する。使用

に際しては、これらのポリマー組成物の特性は従来技術に記載の混合物の特性に比して優れている。

【0084】

本発明を下に記す実施例によって説明するが、これらの例は本発明の一般的思想に制限を加えるものではない。

【0085】

テスト方法

・ティーバッグ保持力 (TB)

本テストはEP 0, 640, 330 A1に「ティーバッグ保持能力テスト」として説明されているところに従って行う。

・荷重下吸収量 (AUL)

本テストはEP 0, 640, 330 A1に「抗圧力吸収テスト」として説明されているところに従って、荷重20 g/cm² (0.3 psi) と荷重50 g/cm² (0.7 psi) で行う。

【0086】

・ゲル透過度 (GP)

本テストはEP 0, 640, 330 A1に「ゲル層透過度テスト」として説明されているところに従って行う。

【0087】

・通過速度 (passing rate) (PR)

本テストはEP 594, 009 B1に「生理食塩水の通過速度測定方法」として説明されているところに従って行う。

【0088】

【実施例】

・略語：

メトキシプロピレングリコール (17EO) メタクリレート	=MPEG-MAC
ポリエチレングリコール (10EO) アリルエーテルアクリレート	=PEGMAE-AC
ベルオクソジ硫酸ナトリウム	=NAPS
2, 2' -アゾビス (2-メチルプロピオナミジン (methylpropionamidine)) ジ	

ヒドロクロリド=AB-AH

【0089】

実施例1

バッチ：

4000 kgの	水
2030 kgの	水酸化ナトリウム溶液、50%
2610 kgの	アクリル酸
23.5 kgの	PEGMAE-AC
<hr/>	
8663.5 kgの	モノマー溶液

【0090】

このモノマー溶液400 kg/hを、熱交換機で1℃に冷却し、1時間当たり3 m³の窒素を通過させているストリッパーで溶存酸素を残存量が0.9 ppmになるまで除去する。重合ベルト上への配置に先立って、下記量の溶液を上記フィード1に混合する：

【0091】

フィード2：NAPS溶液、0.75%、8.8 L/h

フィード3：ABAH溶液、0.5%、8.8 L/h

フィード4：過酸化水素溶液、0.5%、8.8 L/h

フィード5：アルコールビン酸溶液、0.075%、8.8 L/h

フィード6：15.66kgのポリエチレングリコール300ジアクリレートと162kgの水との溶液：本品の計量速度は、30分間かけて、5 kg/hから10 kg/hまで一定速度で増加した後5 kg/hに一定速度で減少するように変える。この分量変化のパターンは、テスト期間中保持する。

【0092】

重合ベルト上での滞留時間40分を経て、固体ポリマーグルー未だ熱いーを肉挽き器により寸法を小さくしてからベルト式乾燥機で乾燥するが、この際、入口空気温度はゾーン1とゾーン2では160℃、ゾーン3で140℃、ゾーン4とゾーン5で130℃である。乾燥機の末端で5分おきに採取されるサンプルは、下記の保持力を示す。

【0093】

【表1】

時間 (分)	0	5	10	15	20	25	30
T B[g/g]	27	27.5	28	29	28.5	27	26.5

【0094】

150 - 850 μm に篩い分けした微粉碎サイロサンプルは次の粒度分布を有する。

【表2】

篩い分析					
メッシュ幅[μm]	850	600	300	150	45
%, 篩い上	0.1	3.9	67.3	28.6	0.1

【0095】

実施例1 aおよび1 b

実施例1のポリマー組成物を空気コンベアを使用してベルト計量器の粉末貯蔵容器に連続的に搬送し、エチレンカーボネートの33.5%溶液を水に加え2%としたものと垂直管混合器(tube mixer)内の二液ノズルを流量80 kg/hで通して連続的に混合する。20分以内に該混合物は蒸気加熱式ブレード乾燥機(blade dryer)を流れ通る。このポリマー粉末を振動式冷却器上で冷却し、空気搬送した後、1,000 μm で保護篩い分け(protective screening)し、さらにサイロへの搬送を行う。このサイロサンプルは次の特性を示す。

【0096】

【表3】

実施例	水蒸気温度 [°C]	TB [g/g]	AUL		GP [cm ³ ·s/g]
			20g/cm ² [g/g]	50g/cm ² [g/g]	
1 a	192	24.5	27	24	86×10 ⁻⁷
1 b	190	26	27.5	23.5	67×10 ⁻⁷

【0097】

実施例 2

バッチ：

4000 kgの 水
 2030 kgの 水酸化ナトリウム溶液、50 %
 2610 kgの アクリル酸
 105 kgの MPEG-MAC
 15.7 kgの PEGMAE-AC

8760.7 kgの モノマー溶液

【0098】

上記のモノマー溶液—実施例 1 におけるように処理したもの—が400 kg/hでフィード1を構成し、これは実施例 1 におけるように重合ベルトの上流でそこで特定した触媒溶液 2～5 と混合する：

【0099】

フィード 6：水200kgに15kgのポリエチレングリコール400ジメタクリレートを加えた溶液：本品の計量速度は、60分間かけて、5 kg/hから15 kg/hまで一定速度で増加した後5 kg/hに一定速度で減少するように変える。この分量変化のパターンは、全テスト期間中保持する。

【0100】

滞留時間40分を経て、実施例 1 におけるようにポリマーゲルを粉砕し乾燥する。乾燥機の末端で5分おきに採取されるサンプルは下記の保持力を示す。

【表 4】

時間 [分]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
T B	35.	36.	37.	36.	35.	34.	34.	33.	33.	31.	32.	33.	35
[g/g]	6	4	2	3	2	9	2	2	1	9	5	8	

【0101】

150 - 850 μm に篩い分けした微粉碎サイロサンプルは下記の粒度分布を有する。

【表5】

篩い分析					
メッシュ幅[μm]	850	600	300	150	45
%, 篩い上	0.2	25.7	60.9	13.1	0.1

【0102】

実施例2 a および 2 b

該ポリマー組成物を実施例1 a および 1 b におけるように熱二次処理に供する。

【表6】

二次処理および特性						
実施例	EC*/水 [%]/[%]	水蒸気 温度 [$^{\circ}\text{C}$]	T B [g/g]	A U L		G P [$\text{cm}^3\cdot\text{s/g}$]
				20g/ cm^2 [g/g]	50g/ cm^2 [g/g]	
2 a	0.5/1.0	190	29.5	31	26	22×10^{-7}
2 b	1.0/2.5	194	28	28.5	23	81×10^{-7}

*エチレンカーボネート

【0103】

比較例 1

実施例 2 および 2 b を繰り返した。但し、実施例 2 のフィード 6 を全時間にわたり 10kg/h に一定に保持する方法をとった。TB : 34 g/g。

【0104】

下記の表において、実施例 2 b と比較例 1 の特性に予め膨潤したポリマーを通過する生理食塩水の通過速度 (PR) を補充する。このテスト方法は EP0,594,009B1 に従って行った。

【表 7】

	TB [g/g]	AUL		GP [cm ³ ·s/g]	PR [ml/分]
		20g/cm ² [g/g]	50g/cm ² [g/g]		
実施例 2 b	28	28.5	23	81×10 ⁻⁷	214
比較例 1	27	27.5	23.5	46×10 ⁻⁷	158

【0105】

本発明のポリマー製品は顕著に高い透過度を有する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No. PCT/EP 00/07479	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F290/06 C08F220/06 A61L15/60	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F A61F A61L	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Relevant to claim No.
	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
X	DE 196 25 143 C (HOECHST AG) 21 August 1997 (1997-08-21) column 4, line 33; claims
X	US 5 712 316 A (DAHMAN KURT ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27) column 6, line 15; claims
X	US 5 837 789 A (HARTAN HANS-GEORG ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) column 8, line 11 - line 12; claims
X	US 5 409 771 A (DAHMAN KURT ET AL) 25 April 1995 (1995-04-25) the whole document
	1-24 1-24 1-24 1-24
-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex	
* Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. 'Z' document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 December 2000	12/12/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentstr. 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Iraegui Retolaza, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat I Application No
PCT/EP 00/07479

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 18889 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;BREITBACH LUDGER (DE); DAHMEN KURT (DE)) 29 May 1997 (1997-05-29) page 10, line 25 - line 26	1-24
X,P	DE 198 46 413 A (BASF AG) 13 April 2000 (2000-04-13) page 3, line 56 page 3, line 60; <u>claims</u>	1-24
X,P	DE 198 46 412 A (BASF AG) 13 April 2000 (2000-04-13) column 3, line 59 column 3, line 67; <u>claims</u>	1-24

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No.

PCT/EP 00/07479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19625143 C	21-08-1997	EP 0816383 A	07-01-1998
		HU 9701079 A	02-03-1998
		PL 320723 A	05-01-1998
US 5712316 A	27-01-1998	DE 4418818 A	12-01-1995
		AT 157674 T	15-09-1997
		AU 3320799 A	26-08-1999
		AU 683291 B	06-11-1997
		AU 7383894 A	06-02-1995
		BR 9406938 A	10-09-1996
		CA 2166779 A	19-01-1995
		DE 59403981 D	09-10-1997
		EG 20478 A	31-05-1999
		WO 9502002 A	19-01-1995
		EP 0707603 A	24-04-1996
		ES 2087840 T	01-08-1996
		FI 960083 A	08-01-1996
		GR 96300041 T	31-08-1996
		HU 74317 A, B	30-12-1996
		IL 110134 A	15-07-1998
		JP 2849617 B	20-01-1999
		JP 8509521 T	08-10-1996
US 5837789 A	17-11-1998	DE 19646484 A	22-05-1997
		AT 183526 T	15-09-1999
		AU 718132 B	06-04-2000
		AU 7627396 A	11-06-1997
		BR 9611469 A	15-06-1999
		CA 2236504 A	29-05-1997
		CN 1207745 A	10-02-1999
		DE 59602822 D	23-09-1999
		WO 9719116 A	29-05-1997
		EP 0862590 A	09-09-1998
		ES 2138385 T	01-01-2000
		PL 326840 A	26-10-1998
US 5409771 A	25-04-1995	DE 4020780 C	29-08-1991
		AT 140870 T	15-08-1996
		AU 649240 B	19-05-1994
		AU 6889491 A	23-01-1992
		CA 2086002 A	30-12-1991
		DE 59010437 D	05-09-1996
		DK 536128 T	30-12-1996
		WO 9200108 A	09-01-1992
		EP 0536128 A	14-04-1993
		ES 2053426 T	01-08-1994
		FI 925892 A	28-12-1992
		HU 63345 A	30-08-1993
		JP 2816348 B	27-10-1998
		JP 5508425 T	25-11-1993
		KR 9710058 B	20-06-1997
		LT 962 A	27-03-1995
		LV 10584 A	20-04-1995
		LV 10584 B	20-06-1996
		RU 2106153 C	10-03-1998
WO 9718889 A	29-05-1997	DE 19543366 A	22-05-1997
		CN 1207691 A	10-02-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 00/07479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9718889 A		CZ 9801561 A	11-11-1998
		EP 0873187 A	28-10-1998
		JP 2000501437 T	08-02-2000
		US 6087450 A	11-07-2000
DE 19846413 A	13-04-2000	WO 0022017 A	20-04-2000
DE 19846412 A	13-04-2000	WO 0022018 A	20-04-2000

NOT AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム (参考)
C 0 8 F 291/00		C 0 8 F 290/06	4 J 0 2 6
// A 6 1 F 5/44		A 6 1 F 13/18	3 0 7 A 4 J 0 2 7
13/49		A 4 1 B 13/02	D
C 0 8 F 290/06			
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW		
Fターム(参考)	3B029 BA18		
	4C003 AA23		
	4C098 AA09 CC02 DD05 DD23 DD27 DD30		
	4C066 AC01B AC16B AC17B AC35B AD15B AE05B BA02 BA22 CA20 CA43 DA11 DA12 EA05 EA20 FA07 FA09 FA34 FA36 FA37		
	4J011 AA05 AA06 AB01 CA01 CA03 CA08 CC07 HA02 HB01 PA53 PA67 PB04 PC02		
	4J026 AA02 AA03 AA30 BA24 BA25 BA32 BA40 BB09 DB02 DB06 DB08 FA03 GA01		
	4J027 AC03 AC04 AJ08 BA06 CD07		

THIS PAGE BLANK (USPTO)